

**GALVANNEALED STEEL SHEET****JP PATENT 3163986****Publication number:** JP10046305**Publication date:** 1998-02-17**Inventor:** NAKAMORI TOSHIO; Hori Masahiko**Applicant:** SUMITOMO METAL IND**Classification:****- international:** C23C2/06; C22C38/00; C22C38/32; C23C2/28; C23C2/06; C22C38/00; C22C38/32; C23C2/28; (IPC1-7): C23C2/06; C22C38/00; C22C38/32; C23C2/28**- European:****Application number:** JP19960199996 19960730**Priority number(s):** JP19960199996 19960730**[Report a data error here](#)****Abstract of JP10046305**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a galvannealed steel sheet excellent in powdering resistance, chipping resistance, and smoothness of plating surface by using an IF steel excellent in deep drawability as a base material. **SOLUTION:** At least one side of a base material, having a chemical composition which contains, by weight,  $\leq 0.006\%$  C,  $0.02-0.08\%$  Si,  $0.06-0.25\%$  Mn,  $0.007-0.014\%$  P,  $0.005-0.08\%$  Al,  $0-0.2\%$  Cr,  $0-0.003\%$  B, and  $0.03-0.30\%$ , in total, of at least either of Ti and Nb and in which respective contents of Si and P satisfy the relations of inequalities  $Si + 10 \times P \leq 0.18$  and  $P \geq 0.005 + 0.1 \times Si$ , has a zinc alloy plating film containing  $0.15-0.60\%$  Al and  $8.5-13.5\%$  Fe. Further, the average crystalline grain size of the base-material surface from which the plating layer is removed is regulated to  $\leq 15\mu m$ .

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-46305

(43)公開日 平成10年(1998)2月17日

| (51)Int.Cl.* | 識別記号 | 序内整理番号 | F I          | 技術表示箇所 |
|--------------|------|--------|--------------|--------|
| C 23 C 2/06  |      |        | C 23 C 2/06  |        |
| C 22 C 38/00 | 301  |        | C 22 C 38/00 | 301T   |
| 38/32        |      |        | 38/32        |        |
| C 23 C 2/28  |      |        | C 23 C 2/28  |        |

審査請求 未請求 請求項の数1 O.L (全8頁)

|                            |  |
|----------------------------|--|
| (21)出願番号<br>特願平8-199996    | (71)出願人<br>住友金属工業株式会社<br>大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号           |
| (22)出願日<br>平成8年(1996)7月30日 | (72)発明者<br>中森 俊夫<br>大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号住<br>友金属工業株式会社内 |
|                            | (72)発明者<br>堀 雅彦<br>大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号住<br>友金属工業株式会社内  |
|                            | (74)代理人<br>弁理士 森 道雄 (外1名)                              |

(54)【発明の名称】 合金化溶融亜鉛めっき鋼板

(57)【要約】

【課題】深絞り性に優れたIF鋼を母材とし、耐パウダリング性、耐チッピング性およびめっき表面の平滑性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板を提供すること。

【解決手段】化学組成がC:0.006%以下、Si:0.02~0.08%、Mn:0.06~0.25%、P:0.007~0.014%、Al:0.005~0.08%、Cr:0~0.2%、B:0~0.003%、Ti及びNbの少なくとも一方を合計で0.03~0.30%含み、さらに、SiとPの含有量が下記の①式および②式の関係を満たす母材の少なくとも1面に、A1:0.15~0.60%、Fe:8.5~13.5%を含有する亜鉛合金めっき皮膜を有し、かつ、めっき層を除去した母材の表面の平均結晶粒径が15μm以下であることを特徴とする合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

$$Si + 10 \times P \leq 0.18 \quad \text{---} \quad ①$$

$$P \geq 0.005 + 0.1 \times Si \quad \text{---} \quad ②$$

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】化学組成が重量%でC:0.006%以下、Si:0.02~0.08%、Mn:0.06~0.25%、P:0.007~0.014%、Al:0.005~0.08%、Cr:0~0.2%、B:0~0.003%、Ti及びNbの少なくとも一方を合計で0.03~0.30%含み、さらに、SiとPの含有量が下記の式およびの式の関係を満たし、残部がFeおよび不可避的不純物よりなる母材の少なくとも1面に、重量%でAl:0.15~0.60%、Fe:8.5~13.5%、残部がZn及び不可避的不純物よりなる合金めっき皮膜を有し、かつ、めっき皮膜との界面の母材表面の平均結晶粒径が $15\mu m$ 以下であることを特徴とする合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

$$Si + 10 \times P \leq 0.18 \quad \text{---} \quad ①$$

$$P \geq 0.005 + 0.1 \times Si \quad \text{---} \quad ②$$

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、主に自動車に用いられるめっき皮膜の密着性とめっき表面の平滑性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板に関する。

## 【0002】

【従来の技術】合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、防錆機能、塗装後の性能および経済性に優れており、自動車車体用材料の他、家電・建材等の産業分野において大量に使用されている。この鋼板は、連続的に溶融亜鉛めっきした鋼板を480~600°Cに加熱して亜鉛皮膜をZn-Fe合金皮膜にすることにより製造される。めっき皮膜中のFe含有量は皮膜の断面平均で7~12重量%のものが多い。

【0003】合金化溶融亜鉛めっき鋼板の母材には、低炭素Alキルド鋼の他、固溶CやNをTiやNbなどで固定した極低炭素のInterstitial Free鋼(以下、IF鋼と記す)や、PやMnを添加して強化した高張力鋼も広く用いられている。特にIF鋼は非時効性で深絞り性が優れており、自動車の車体用材料として多用されている。

【0004】IF鋼を母材とする合金化溶融亜鉛めっき鋼板には、耐パウダリング性、耐低温チッピング性およびめっき表面の平滑性などの問題がある。パウダリングは、圧縮変形を受けた部分のめっき皮膜がめっき層内部から破壊し、粉末状になって脱落する現象であり、脱落した亜鉛粉がプレス金型に付着堆積すると製品の疵の原因になる。Zn-Fe合金はFeの含有量が増加すると共に硬くなる。特に $\gamma$ 相と称するZn-Fe金属間化合物は硬質で脆く、これが生じるとパウダリングがおこりやすくなる。これを改善するには、Feが過剰の合金にならないように合金化度を適正に管理することが必要であり、 $\gamma$ 相などが生成しにくい成分系や製造条件を選択する必要がある。特に、IF鋼では結晶粒界が清浄なので粒界を介しての合金化反応が速い。このためフェライ

ト粒界から $\gamma$ 相が成長しやすく、めっき皮膜の脆弱性を助長すると言われている。

【0005】寒冷地の道路で自動車車体の塗装された合金化溶融亜鉛めっき鋼板に石跳ねなどによる衝撃が加わった場合に、めっき皮膜が塗膜と共に母材の素地界面から剥離することがある。この現象を低温チッピングと称している。この現象はめっき界面の密着力が弱いことが原因であるが、衝撃を受けた時の鋼板の変形挙動も関係しており、密着力が同じ場合にはIF鋼のように軟質でかつ車体用のように板厚が薄い場合に問題が大きい。

【0006】また、塗装製品では塗装後の外観の美麗さや塗装面に写る像が鮮明に見えること(以下、鮮映性と記す)が重視される。塗装後の鮮映性は塗装される鋼板の表面が平滑なほど良好になる。このため、自動車の外装材に用いられる合金化溶融亜鉛めっき鋼板ではめっき皮膜表面の平滑性が重視される。めっき表面を平滑にするにはめっき皮膜との界面の母材表面が平滑であることと、めっき皮膜自体の厚さが均一であることが必要である。

【0007】母材の結晶粒界などでZn-Fe合金反応が急速かつ局部的に進展するのをアウトバースト現象と称している。この現象が生じるとめっき皮膜表面の凹凸が激しくなるとともに、場合により $\gamma$ 層などの脆い層が局部的に形成されて皮膜の耐パウダリング性を損なう。結晶粒界が清浄なIF鋼では、粒界を介してのFe-Zn合金化反応が速いためアウトバースト現象が生じやすい。他方、合金化反応速度はめっき皮膜と接する界面の母材表面の結晶方位によって異なり、特に(111)面上では、他の結晶方位の面に較べて合金化反応が遅れる。面内で合金化反応の遅速があると、合金化反応の速い部分が周辺の遅い部分のZnを吸引するためにめっき表面の凹凸が助長される。絞り性を高めるために(111)面を意識的に増加させるIF鋼では、前述のアウトバースト現象と(111)面での合金化の遅れが相まって合金化処理後の表面の凹凸が拡大され、表面粗度が大きくなつて塗装後の鮮映性が損なわれやすい。

【0008】合金化処理後にスキンバス圧延を行なつて粗度を低減する方法もあるが、機械的特性を損なわないためには軽い圧下しか施せないため、中心線平均粗さRaで $0.1\mu m$ 程度の改善効果しか得られず、十分な解決策にはなっていない。

【0009】これら3点の問題の内、耐低温チッピング性はめっき皮膜中のAl含有量を幾分増加させることで改善される。Alが高いと母材界面での反応が不均一になり、凹凸が増して密着性が向上することが寄与していると言われている。経済性や耐パウダリング性改善などの観点からめっき付着量を少なくすることが要請される場合があるが、めっきの付着量が少なくなるにつれて耐低温チッピング性が低下する。このため、付着量が $40g/m^2$ 以下の場合にはその対策として、通常は、皮膜の

Al 含有量を高めて製造される。

【0010】しかし、Al は粒界でのアウトバースト反応を助長する傾向があるため、Al 含有量を増やすと表面が粗くなり、塗装後の鮮映性が劣化する。また、Al は合金化反応を遅らせるので実操業においては合金化を高温で行なう必要がある。その結果  $\Gamma_1$  相等の硬質の合金層が生じて耐パウダリング性が損なわれる危険性が増すのも問題である。

【0011】本発明者らは、IF 鋼を母材とする合金化溶融亜鉛めっき鋼板の低温チッピング性を改善する方法を特開平6-41707 号公報で提案した。これは、0.02~0.1重量%の Si と  $(0.005 + 0.1 \times Si)$  重量%未満の P を含む IF 鋼の母材を特定の条件で溶融亜鉛めっきし合金化することによって、母材の表面に特定の粗さを付与する方法であり、これにより、めっきと母材表面との密着性を向上させるものであった。しかしながら、この方法では、母材の表面を粗くすると同時にめっき表面の粗度も大きくなる場合があり、塗装後の鮮映性も不十分な場合があった。

【0012】Galvatech '95のConference Proceedings p.753 には IF 鋼に Si を添加した場合、前記特開平6-41707 号公報と同様に、合金化溶融亜鉛めっき皮膜の密着性が向上することが示唆されている。しかしこの文献では Si と P に対するバランスが考慮されていないため、実験例として示された鋼では  $\Gamma_1$  層が成長しやすく、パウダリング性が低下するうえ、表面粗さの粗大化防止に対する示唆を欠いている。

【0013】このように、自動車用に多用される IF 鋼を母材とする合金化溶融亜鉛めっき鋼板において、耐低温チッピング性、耐パウダリング性および表面の平滑性を同時に満たす鋼板は未だ確立されておらず、その実現が強く望まれている。

#### 【0014】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、深絞り性に優れた IF 鋼を母材とし、耐パウダリング性、耐チッピング性およびめっき表面の平滑性が共に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板を提供することを目的とする。

#### 【0015】

【課題を解決するための手段】本発明の要旨は下記の合金化溶融亜鉛めっき鋼板にある。

【0016】化学組成が重量%で C : 0.006 %以下、Si : 0.02~0.08%、Mn : 0.06~0.25%、P : 0.007 ~ 0.014 %、Al : 0.005 ~ 0.08%、Cr : 0 ~ 0.2 %、B : 0 ~ 0.003 %、Ti 及びNb の少なくとも一方を合計で 0.03~0.30% 含み、さらに、Si と P の含有量が下記の①式および②式の関係を満たし、残部が Fe および不可避的不純物よりなる母材の少なくとも 1 面に、重量%で Al : 0.15~0.60%、Fe : 8.5 ~ 13.5%、残部が Zn 及び不可避的不純物よりなる合金めっき皮膜を有し、かつ、めっき皮膜との界面の母材表面の平均結晶粒

径が  $15\mu m$  以下であることを特徴とする合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

【0017】 $Si + 10 \times P \leq 0.18$  ----- ①

$P \geq 0.005 + 0.1 \times Si$  ----- ②

本発明者らは合金化溶融亜鉛めっき鋼板の皮膜のパウダリング特性に関して調査した。その結果、P はめっき皮膜の耐パウダリング性を損なうことがあるが、これに適量の Si を添加すれば耐パウダリング性が向上することを見出した。このメカニズムは定かではないが、Si が存在すると、「相と  $\Gamma_1$  相の界面が凹凸の激しい錯綜した構造になり、 $\Gamma_1$  相に生じる亀裂の進展を押さえる作用があるためと考えられる。そしてこの Si の効果は P が多少共存していても有効であると推定される。

【0018】さらに本発明者らは、耐チッピング性の改善について、先に出願した特開平6-41707 号公報を基礎に鋭意検討した。その結果、Si を添加すると塗装後の耐チッピング性が向上することを見いだした。この理由は定かではないが、Si を含有すると母材のフェライト粒界への Zn の拡散が助長され、母材表層部に Zn が濃化、偏析したフェライト粒界が生じる。この部分は一般的のフェライト粒界よりも脆くなっていると思われる。塗装後に衝撃が加わった場合に、通常はめっき皮膜と母材との界面を伝播する亀裂の進展が、これらの母材表層部の結晶粒界の脆い部分によって分散、減衰させられるので、界面での剥離が進まなくなるのではないかと推測される。

【0019】P は、一般にはフェライト粒界への Zn の拡散を抑制して合金化反応を遅らせる。この結果、アウトバースト反応を抑制して合金化処理後のめっき表面を平滑にする。他方、P がフェライト粒界への Zn の拡散を抑制する、との従来の一般的な知見に従えば、P は耐チッピング性を損なう方向に作用することになる。しかし、本発明者らの検討によれば、特定の量の Si と P が共存する場合には Zn の拡散を妨げない P の範囲があり、この領域では P は耐チッピング性を損なわないでアウトバースト反応の抑制にのみ寄与することがわかった。つまり、この領域では、めっき皮膜と母材界面との間の密着性を維持しつつ合金化処理後の表面の平滑性を確保できるのである。

【0020】本発明では、めっき皮膜の密着性と皮膜表面の平滑性を向上させるために、さらに母材表面の結晶の大きさを制限する。結晶粒を細かくすることによって密着性が向上するのは、Zn の侵入によって脆化した粒界が増して、衝撃を受けた場合にクラックが分散する経路が増すからである。また、めっき皮膜の平滑性が向上するのは、結晶粒界が合金化の活性点になっており、活性点が増すことによって結晶粒が合金層で覆われやすくなり、見かけ上一様に合金化が進み、面内に凹凸が生じにくいことによるものと推定している。

【0021】母材表面の結晶粒を細かくするには鋼中に

PとSiを適量に含有させることが必要である。即ち、Siは、特定量のPが共存する場合に、合金化の過程で母材へのZnの拡散を助長し、母材表面のフェライト結晶粒内にZnが濃化した境界（以下、疑似的粒界と記す）が新たに形成され、結晶粒径が小さく観察される。

【0022】本発明では、この疑似的粒界をも粒界とみなして母材の表面の結晶粒径を求める。

【0023】この現象は合金化の後期に生じるため、上述の表面の平滑性向上に対する寄与は小さいが、めっき皮膜の界面密着力の向上には効果が大きい。更に平滑性を向上させるにはめっき反応の初期に母材表面の結晶粒径を小さくすれば良い。これには、PとSiを適量に含有する母材の表面を研削して表面に加工層を付与したのち焼純熱処理を施すことで可能である。これにより、疑似的粒界の形成が促進される。

本発明はこれらの知見にもとづいてなされたものである。

#### 【0024】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の構成要件とその作用効果について説明する。なお、母材およびめっき皮膜の化学成分の%は重量%を意味する。

#### 【0025】(a) 母材の化学組成

C：製品の冷間加工性を損なうので、少ないほどよい。また、結晶粒界へのCの析出が減少すれば、合金化の過程でフェライト粒界へのZnの拡散が促進され、投錫効果が増してめっき皮膜の密着性も向上する。このため、固溶CはTi、Nbなどを添加して析出物として固定する。Cを高めるとこれを固定するために大量のTi、Nb等の添加が必要となり経済性が低下するので、Cの含有量は0.006以下%とする。望ましくは0.004%以下である。下限は特に定めるものではないが、経済性から0.001%以上とするのが好ましい。

【0026】SiおよびP：溶融亜鉛めっきを施すときの還元・焼純工程においてSiは母材表面に酸化物として濃化しやすく不めっきの原因になるため、一般的にはSiは少ない方が好まれる。しかしSiは特定範囲のPと共に存した場合に合金化処理時に母材の結晶粒界へのZnの拡散を促進してめっき皮膜の密着性を向上させる。これと同時に、合金化処理後の母材表面の結晶粒を微細にする。これは合金化反応の過程で母材表面のフェライト粒内にZnが局部的に濃化している部分が生じ、フェライト粒界を検出するためのエッチング操作で通常の粒界と同様に腐食される疑似的な粒界を形成するためと考えられる。この疑似的粒界が石はねなどの衝撃で生じる亀裂の伝播の分散にも寄与し、耐低温チッピング性が改善されるものと推定される。また、これらの粒界は合金化反応の活性点としても作用するため、このような微細粒組織になれば、皮膜中のAl含有量が低くても耐低温チッピング性が改善できる。また、Siは「 $\gamma$ 相」と「 $\alpha$ 相との界面構造を凹凸化し、皮膜の耐パウダリング性を改

善する。このような効果を発揮させるには0.02%以上のSiが必要である。

【0027】しかし、過剰にSiを含有すると合金化反応が遅くなる。特に本発明のようにPと共に存する成分範囲の場合には合金化反応を抑制する効果が顕著になり、その結果合金化温度の上昇が必要になってパウダリング性が低下したり、局部的に合金化が遅れるため表面に合金化処理むらが生じやすい。このため、Siの含有量は0.08%以下で、かつ、下記①式を満たす範囲に限定する。

【0028】Pは粒界に偏析してZnの拡散を抑制することでフェライト粒界でのアウトバースト反応を抑制し、めっき表面を平滑にする作用がある。この効果を得るにはPの含有量は0.007%以上が必要である。また、Siが増すとアウトバースト反応が促進されるので、Pは下記②式を満たすこと必要である。Pが増すと成形性が損なわれるほか、皮膜のパウダリング性が損なわれる。また、SiによるZnの拡散促進効果を阻害して耐低温チッピング性改善をも阻害する。このためにPの含有量の上限を0.014%とする。

【0029】さらに、Siの限定理由で説明したように、SiとPを過剰に含有すると局部的な合金化の遅れから表面の合金化処理むらが生じやすくなるので、式①を満たす範囲とする。

#### 【0030】

$$Si(\%) + 10 \times P(\%) \leq 0.18 \quad --- \quad ①$$

$$P(\%) \geq 0.005 + 0.1 \times Si(\%) \quad --- \quad ②$$

Mn：不可避的不純物であるSによる熱間脆化を防止するために0.06%以上添加する。大量に添加すると製品の成形性(r値)が低下するため含有量は0.25%以下とする。また、MnはSiによる不めっきの発生を抑制する効果があるため、Siを0.05%以上含む場合にはMnを0.13%以上添加することが望ましい。

【0031】Al：鋼の脱酸剤、および不可避的不純物として混入してくるNをAINとして固定するために添加する。その場合、含有量が0.005%未満では効果がなく、0.08%を超えると効果が飽和するばかりでなく、不めっきが生じやすい。このため、含有量の範囲は0.005～0.08%とする。

TiおよびNb：固溶C、SあるいはNを固定し、母材の加工性を改善するために用いる。また、フェライト粒界の清浄性を高めるのでフェライト粒界でのZnの拡散を助長し、めっき皮膜と母材との密着性を高める効果もある。Tiの方がZnの拡散を促進する効果が幾分大きいが、しかし同時にアウトバースト反応を助長しやすい。鋼板の成形性を確保し、かつ、皮膜の密着性を確保するにはTi及びNbの少なくとも一方を合計で0.03%以上含有する必要がある。またこれらの合計が0.30%を超えると、アウトバースト反応が助長されて合金化処理後の表面の平滑性が低下するようになるほか、経済性にも欠

ける。

【0032】Cr : Cr は必ずしも用いる必要はないが、Cr には耐パウダリング性を改善する効果があるので必要に応じて添加する。その場合は、0.02~0.2 % の範囲のCr を含有してもよい。Cr の含有量が0.02%に満たないときは耐パウダリング性改善の効果が十分ではなく、0.2 %を超えて添加してもその効果が飽和してしまう。

【0033】B : B は必ずしも用いる必要はないが、B を添加すると深絞り性に関係する  $r$  値の面内異方性を抑制し、かつフェライト粒界を強化して二次加工脆性を避ける効果が期待できる。このために、必要に応じて0.001 ~ 0.003 % の範囲で添加しても良い。B の含有量が0.001 %に満たないときはこれらの効果が十分ではなく、0.003 %を超えて添加してもその効果が飽和してしまう。

#### 【0034】(b) めっき皮膜の化学組成

次に本発明の合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、母材の少なくとも1面に Al : 0.15~0.60%、Fe : 8.5~15%、残部Zn 及び不可避的不純物よりなる合金めっき皮膜を有する。

【0035】めっき皮膜中のAl 含有量が0.15%未満の場合には、めっき皮膜の耐パウダリング性が低下し、0.60%を超えるとアウトバースト反応が顕著になってめっき表面の平滑性が損なわれる。従来技術のところでも述べたが、経済性を追及するためなどの理由でめっきの付着量を下げるとき低温チッピング性が損なわれる。これを補うために、通常はAl を高めるが、アウトバーストがひどくなつて鮮映性を犠牲にせざるを得なかつた。

【0036】本発明によればこの問題も有利に解決できる。本発明で規定したSi とP の組成範囲の制限や母材表面の結晶粒径の制限等に従つて製造される鋼板では、めっき皮膜のAl 含有量を高めなくても耐低温チッピング性が確保できる。この結果、耐低温チッピング性と表面の平滑性が共に優れた鋼板が得られる。

【0037】本発明の特に有効な態様として、めっきの付着量が25~40g / $m^2$  の範囲の場合においては、めっき皮膜中のAl 含有量を0.18~0.28%とするのが好ましい。本発明によれば、比較的低Al で耐チッピング性が確保でき、かつ、平滑性も向上する。Al 含有量が0.18 %未満では皮膜のパウダリング性が低下し、0.28%を超えると表面の平滑性が幾分低下する。

【0038】めっき皮膜中のFe 含有量が、8.5 %未満の場合は合金化度が低いために $\gamma$ (Zn) 相が残りやすく、溶接性、塗装後耐食性が低下して、合金化溶融亜鉛めっき鋼板としての一般的な性能が低下する。他方、皮膜中のFe 含有量が13.5%を超えると、 $\Gamma$  相が増加してパウダリングが発生しやすくなる。このため、Fe 含有量は8.5~13.5%の範囲に限定する。

【0039】めっき皮膜にはその他不純物として、Pb

、Cd 、Sn およびSb は耐パウダリング性と耐食性を損なうので合計で0.3 %以内にするのが好ましい。また、耐食性を向上させる元素としてMg とMn を合計で0.5 %以内含有しても本願発明の効果が大きく低減されるものではない。

#### 【0040】(c) 母材表面の結晶粒径

本発明では、めっき皮膜の密着性と平滑性を十分に確保するために、さらに、めっき皮膜との境界部における母材表面の平均結晶粒径を15 $\mu m$  以下に限定する。平均結晶粒径がこれを上回ると界面の密着性が低下するからである。皮膜の密着性を一段と向上させるためには、母材表面の平均結晶粒径は8 $\mu m$  以下にすることが好ましい。平均結晶粒径の下限は1 $\mu m$  とするのが好ましい。密着性や平滑さに対する細粒化の効果が飽和するうえ、これ以上の細粒化は経済性に欠けるからである。

#### 【0041】(d) 製造方法

次に本発明に関わる合金化溶融めっき鋼板の製造方法の概要について説明する。なお、以下に示すのは例であつて本発明に関わるめっき鋼板が以下の製造方法に限定されものではない。

【0042】母材には前記(a)に記載した組成の鋼板を用いる。熱間圧延板あるいは冷間圧延板のいずれを用いてもよいが、本発明の効果を最大限に生かすには、自動車外装鋼板として用いられる冷間圧延板を用いるのが好適である。冷間圧延板としては焼鈍していないもの（以下、未焼鈍冷延板と記す）を用いるのが通常であるが、焼鈍済みの鋼板を用いてもよい。

【0043】母材には、望ましくはNaOH 等のアルカリ性溶液中で浸漬もしくは電解による脱脂を施す。脱脂工程と同時に、もしくはその前後において、母材の表面を砥粒入り回転ブラシ等により研削面当たり0.2~8g/ $m^2$  研削することが望ましい。この研削により、合金化処理後の母材表面の結晶粒径の微細化を促進できる。母材が熱延板である場合、あるいは焼鈍温度が高い場合にはこの研削を併用することが特に有効である。特に合金化処理後の母材の表面の平均の結晶粒径を8 $\mu m$  以下にする場合には、2.0g/ $m^2$  以上研削することが好ましい。

【0044】このように処理した母材は溶融亜鉛めっき設備の連続炉に通板される。連続炉には、無酸化炉あるいは直火炉等からなる予熱炉とラジアントチューブ方式の還元炉とを組み合わせた方式と、全体をラジアントチューブ方式としたオールラジアントチューブ還元炉方式とがあるが、その様式は限定しない。母材は連続炉で、要求される材料特性に応じた所定の温度に加熱されるが、母材が未焼鈍冷延板の場合には再結晶温度以上に加熱される。本発明の組成の未焼鈍冷延板の場合には780~870 °C、望ましくは780~830 °Cで焼鈍する。焼鈍雰囲気はH<sub>2</sub> : 2~50容量%、残N<sub>2</sub> もしくは不活性ガスの雰囲気で、-20°C以下の露点が望ましい。

【0045】加熱還元された母材はめっき浴の温度近く

まで冷却される。めっき浴の温度は通常460～480 °Cであるので、めっき前の母材温度は400～520 °Cである。めっき浴の温度あるいは母材温度が高くなりすぎると合金化が遅れやすい。このため、母材温度は480 °Cを超えないことが望ましい。めっき浴中のAl含有量は有効Al（全Al濃度－全Fe濃度）を0.07～0.15%にすることが好ましい。この範囲をはずれると、めっき皮膜中のAlの含有量を前記(b)に記載した範囲に制御することが困難になる。めっき浴への浸漬時間は3秒以下が好ましい。浸漬時間がこれよりも長くなるとドロスが発生しやすくなる。亜鉛は高圧のガスナイフで所定の付着量に調整される。

【0046】めっきされた母材は、引き続き熱処理炉で合金化処理される。合金化処理時の鋼板の温度は好ましくは490～530 °Cであり、490 °Cまでは20°C/秒以上の速度で加熱することが好ましい。合金化処理時の鋼板の温度が490 °C未満の場合はδ相が析出する。この相はFe-Zn合金としては比較的軟質で摩擦係数が大きいため、プレス成形時に金型との間の摺動による皮膜の剥離（フレーキング）が生じる場合がある。合金化処理時の鋼板の温度が530 °Cを超えると耐パウダリング性が低下しやすい。δ相は500 °C以下の温度域で成長しやすいので、鋼板の昇温速度が20°C/秒に満たない場合には、δ相が多量に析出することがあり好ましくない。

\*

表1

| 鋼<br>記<br>号 | 供試鋼の化学組成 (残部は、Feおよび不可避的不純物)<br>(数値は重量%，但しNとBはppmで示す) |        |        |         |       |       |       |       |    |      | 式①<br>Si+<br>10P | 式②<br>0.005+<br>0.1xSi | 備<br>考           |
|-------------|--|--------|--------|---------|-------|-------|-------|-------|----|------|------------------|------------------------|------------------|
|             | C  | Si     | Mn     | P       | S     | Al    | Ti    | Nb    | N  | B    |                  |                        |                  |
| A           | 0.003  | * tr.  | 0.15   | 0.008   | 0.007 | 0.035 | 0.038 | 0.015 | 25 | —    | 0.08             | 0.005                  | 比較<br>例          |
| B           | 0.003  | 0.06   | 0.16   | * 0.006 | 0.008 | 0.027 | 0.041 | 0.010 | 30 | —    | 0.12             | * 0.011                |                  |
| C           | 0.003  | 0.02   | * 0.28 | * 0.015 | 0.004 | 0.025 | 0.036 | 0.016 | 26 | 9    | —                | 0.17                   |                  |
| D           | 0.003  | 0.04   | 0.16   | 0.007   | 0.007 | 0.034 | 0.027 | 0.026 | 35 | 0.16 | 0.11             | * 0.009                |                  |
| E           | 0.003  | 0.08   | 0.14   | 0.012   | 0.007 | 0.034 | 0.033 | 0.015 | 40 | 8    | —                | * 0.20                 |                  |
| F           | 0.004  | 0.07   | 0.16   | 0.014   | 0.007 | 0.032 | 0.029 | 0.011 | 35 | —    | * 0.21           | 0.012                  |                  |
| G           | 0.004  | 0.04   | 0.25   | * 0.016 | 0.012 | 0.032 | 0.038 | —     | 27 | 12   | —                | * 0.20                 |                  |
| H           | 0.003  | * 0.01 | 0.09   | 0.010   | 0.011 | 0.026 | 0.042 | —     | 28 | —    | 0.11             | 0.005                  |                  |
| I           | 0.005  | 0.18   | 0.12   | 0.007   | 0.008 | 0.033 | 0.036 | 0.009 | 27 | —    | * 0.25           | * 0.023                |                  |
| J           | 0.003  | 0.07   | 0.18   | 0.013   | 0.007 | 0.033 | 0.022 | 0.018 | 35 | —    | * 0.20           | 0.012                  |                  |
| K           | 0.003  | 0.05   | 0.12   | * 0.016 | 0.005 | 0.024 | 0.019 | 0.026 | 21 | —    | * 0.21           | 0.010                  |                  |
| L           | 0.003  | 0.02   | 0.12   | 0.009   | 0.007 | 0.026 | 0.037 | —     | 32 | —    | 0.11             | 0.007                  | 本<br>發<br>明<br>例 |
| M           | 0.002  | 0.03   | 0.15   | 0.013   | 0.006 | 0.033 | 0.035 | —     | 31 | —    | 0.16             | 0.008                  |                  |
| N           | 0.003  | 0.04   | 0.14   | 0.010   | 0.009 | 0.035 | 0.028 | 0.014 | 24 | 9    | —                | 0.14                   |                  |
| O           | 0.004  | 0.03   | 0.16   | 0.011   | 0.008 | 0.026 | 0.035 | 0.009 | 27 | —    | 0.25             | 0.14                   |                  |
| P           | 0.003  | 0.05   | 0.09   | 0.013   | 0.005 | 0.030 | 0.026 | 0.012 | 28 | 11   | —                | 0.18                   |                  |
| Q           | 0.003  | 0.08   | 0.15   | 0.011   | 0.010 | 0.034 | 0.036 | —     | 33 | 11   | —                | 0.17                   |                  |
| R           | 0.003  | 0.05   | 0.16   | 0.011   | 0.008 | 0.032 | 0.037 | 0.014 | 29 | 13   | 0.12             | 0.16                   | 0.010            |
| S           | 0.002  | 0.02   | 0.09   | 0.014   | 0.004 | 0.031 | 0.033 | 0.008 | 27 | —    | 0.16             | 0.007                  |                  |

(注) \*印は本発明の条件から外れることを示す。

【0050】合金化処理後の外観を肉眼で観察し、処理むら（スジ状の外観不良）が認められるものは不良とした。合金化処理しためっき鋼板サンプルは、インヒビター（朝日化学社、イビット710N）を0.5重量%含む6重量%の塩酸溶液でめっき皮膜を溶解して皮膜組成を化学分析により分析した。

【0051】合金化溶融亜鉛めっき鋼板の性能評価は以

\* 【0047】本発明の合金化溶融亜鉛めっき鋼板の上に、さらに通常行われているFe系めっきやZn-Ni等の上層めっきを施すことや、さらにこれらの上に潤滑剤を塗布して用いることもできる。

## 【0048】

【実施例】表1に記載の化学組成からなる板厚0.8mmの未焼純冷延板を母材として、75°Cの10重量%のNaOH溶液で脱脂洗浄した後、連続式溶融亜鉛めっき設備の直火還元加熱により650 °C迄予熱し、H<sub>2</sub> 20容量%、N<sub>2</sub>

10 80容量%、露点-37°Cの雰囲気中で790 °C×60秒の焼純を行い、さらにH<sub>2</sub> 20容量%、N<sub>2</sub> 80容量%、露点-47 °Cの雰囲気中で550 °C×60秒の熱処理を行ない、480 °Cに冷却し、有効Al（全Al濃度-全Fe濃度）を0.11～0.15重量%含有する460 °Cの亜鉛めっき浴に2秒間浸漬して片面当りの付着量55g/m<sup>2</sup>の溶融亜鉛めっき鋼板を得た。このめっき鋼板を誘導加熱方式の熱処理装置を用いて40°C/秒の速度で各種の温度に加熱し、18秒間保持し、15°C/秒の速度で冷却して合金化処理を施したサンプルを得た。一部の母材は脱脂洗浄工程の前に砥粒入りのナイロン製回転ブラシで表面を研削し、その後、上記と同様の脱脂以降の製造工程によって合金化溶融亜鉛めっき鋼板のサンプルを得た。

## 【0049】

## 【表1】

※下の方法で行った。

【0052】耐パウダリング性：各鋼板サンプルから直径60mmのブランクを打ち抜き、これを直径33mmのポンチを用いて深さ25mmの円筒状のカップに成形した。成形時のしづ押し圧は3.92kNとした。円筒状に成形したサンプルの外側の側壁面から粘着テープで剥離する亜鉛片の重量を求めて耐パウダリング性を評価した。

【0053】耐低温チッピング性：長さ150mm、巾70mmの試験片にChemfil社製CF168によりリン酸塩処理を行った後、カチオン電着塗装（PPG社製Uniprimeを使用、膜厚30μm）、中塗り塗装（PPG社製ブルキシテル系塗料を使用、膜厚15μm）、さらに上塗り塗装（PPG社製アクリル・ケル系塗料を使用、膜厚45μm）の塗装を施した。この鋼板を-20°Cに冷却保持し、グラベロ試験機において直径4~6mmの砂利石10個を衝突速度100~150km/h時の条件で衝突させた後、粘着テープで剥離するめっき皮膜片の内、直径が最大のものから5ヶまでのものの平均値を求めて各鋼板の低温チッピング性の指標とした。

【0054】めっき表面の粗さ：触針式表面粗さ計により、55deg円錐型、先端径1μmの触針を用いて、走査距離8mm、カットオフ0.8mmの条件で表面の凹凸を計測\*

表2

| 試番号   | 銅<br>記<br>号 | めっき条件                       |                   |                | めっき皮膜                          |                  |                | 母材<br>表面<br>粒径<br>μm | 製品性能評価結果          |                |  |  | 備<br>考 |
|-------|-------------|-----------------------------|-------------------|----------------|--------------------------------|------------------|----------------|----------------------|-------------------|----------------|--|--|--------|
|       |             | 研削<br>量<br>g/m <sup>2</sup> | めっき<br>浴A1<br>重量% | 合金化<br>温度<br>℃ | めっき<br>付着量<br>g/m <sup>2</sup> | Fe<br>含有量<br>重量% | リング<br>量<br>mg |                      | チッピング<br>直徑<br>mm | 表面<br>粗度<br>Ra |  |  |        |
| 1 *A  | -           | 0.38                        | 530               | 43             | 9.8                            | * 18             | 14.9           | 4.1                  | 1.8               |                |  |  |        |
| 2 *A  | 2.5         | 0.37                        | 530               | 44             | 9.9                            | 15               | 12.4           | 4.0                  | 1.3               |                |  |  |        |
| 3 *A  | -           | 0.28                        | 490               | 39             | 9.6                            | * 22             | 8.7            | 8.5                  | 1.0               |                |  |  |        |
| 4 *B  | -           | 0.31                        | 490               | 44             | 8.8                            | * 16             | 8.6            | 3.8                  | 1.7               |                |  |  |        |
| 5 *B  | -           | 0.26                        | 490               | 39             | 10.1                           | * 16             | 10.5           | 4.4                  | 1.2               |                |  |  |        |
| 6 *C  | -           | 0.34                        | 530               | 48             | 10.8                           | * 21             | 25.8           | 5.5                  | 1.4               |                |  |  |        |
| 7 *C  | -           | 0.26                        | 510               | 35             | 10.3                           | * 19             | 12.8           | 5.8                  | 0.8               |                |  |  |        |
| 8 *D  | -           | 0.35                        | 500               | 38             | 10.4                           | 15               | 14.7           | 3.9                  | 1.6               |                |  |  |        |
| 9 *D  | 1.3         | 0.29                        | 540               | 43             | 11.3                           | 13               | 18.6           | 3.6                  | 1.1               |                |  |  |        |
| 10 *E | -           | 0.33                        | 530               | 41             | 10.2                           | 14               | 23.2           | 4.0                  | 1.2               |                |  |  |        |
| 11 *E | -           | 0.44                        | 550               | 39             | 11.1                           | 12               | 46.5           | 2.9                  | 2.2               | X              |  |  |        |
| 12 *F | -           | 0.38                        | 540               | 42             | 10.5                           | * 18             | 21.6           | 3.8                  | 1.7               | X              |  |  |        |
| 13 *G | -           | 0.35                        | 540               | 42             | 9.7                            | * 16             | 11.6           | 4.1                  | 1.9               | X              |  |  |        |
| 14 *G | -           | 0.28                        | 540               | 38             | 13.6                           | 13               | 65.8           | 3.5                  | 1.0               |                |  |  |        |
| 15 *H | -           | 0.26                        | 490               | 39             | 9.5                            | * 23             | 6.8            | 7.1                  | 1.1               |                |  |  |        |
| 16 *H | -           | 0.35                        | 560               | 45             | 10.3                           | * 22             | 37.6           | 8.3                  | 0.8               |                |  |  |        |
| 17 *I | -           | 0.36                        | 570               | 39             | 10.9                           | 12               | 85.5           | 3.0                  | 1.2               |                |  |  |        |
| 18 *J | -           | 0.26                        | 530               | 40             | 9.8                            | 13               | 10.2           | 4.2                  | 0.9               |                |  |  |        |
| 19 *K | -           | 0.35                        | 540               | 40             | 10.7                           | * 18             | 27.9           | 4.4                  | 1.2               | X              |  |  |        |
| 20 *K | -           | 0.28                        | 510               | 40             | 10.0                           | * 19             | 10.2           | 4.7                  | 0.9               |                |  |  |        |
| 21 M  | -           | 0.52                        | 570               | 39             | 11.8                           | * 18             | 58.5           | 3.7                  | 1.8               |                |  |  |        |
| 22 O  | -           | 0.36                        | 530               | 44             | * 8.3                          | * 17             | 7.1            | 3.8                  | 1.6               |                |  |  |        |
| 23 Q  | -           | 0.25                        | 520               | 37             | 9.2                            | * 18             | 7.2            | 3.6                  | 1.2               |                |  |  |        |
| 24 S  | -           | 0.47                        | 560               | 35             | 12.2                           | * 19             | 22.4           | 4.0                  | 1.5               |                |  |  |        |
| 25 L  | 4           | 0.36                        | 500               | 45             | 9.3                            | 7                | 9.3            | 2.9                  | 0.6               |                |  |  |        |
| 26 L  | 1.3         | 0.27                        | 480               | 30             | 9.5                            | 12               | 6.6            | 3.6                  | 0.9               |                |  |  |        |
| 27 M  | -           | 0.34                        | 520               | 41             | 10.5                           | 13               | 9.8            | 3.1                  | 1.0               |                |  |  |        |
| 28 M  | 3           | 0.35                        | 530               | 42             | 10.4                           | 8                | 8.7            | 2.5                  | 0.7               |                |  |  |        |
| 29 N  | -           | 0.30                        | 510               | 37             | 9.6                            | 13               | 7.7            | 3.2                  | 1.0               |                |  |  |        |
| 30 N  | -           | 0.30                        | 550               | 37             | 12.2                           | 13               | 14.5           | 2.5                  | 0.8               |                |  |  |        |
| 31 O  | -           | 0.27                        | 510               | 42             | 8.9                            | 12               | 3.2            | 3.1                  | 0.9               |                |  |  |        |
| 32 O  | -           | 0.27                        | 510               | 35             | 8.9                            | 12               | 3.2            | 3.1                  | 0.9               |                |  |  |        |
| 33 P  | 4           | 0.24                        | 530               | 32             | 9.9                            | 6                | 7.7            | 2.5                  | 0.6               |                |  |  |        |
| 34 P  | 2           | 0.28                        | 540               | 35             | 9.6                            | 11               | 12.5           | 3.3                  | 1.0               |                |  |  |        |
| 35 Q  | -           | 0.25                        | 530               | 46             | 11.5                           | 15               | 13.2           | 3.8                  | 0.9               |                |  |  |        |
| 36 Q  | 2           | 0.38                        | 550               | 34             | 11.0                           | 13               | 14.0           | 2.8                  | 1.0               |                |  |  |        |
| 37 R  | -           | 0.26                        | 520               | 40             | 9.3                            | 14               | 4.7            | 3.5                  | 0.9               |                |  |  |        |
| 38 S  | 4           | 0.27                        | 500               | 35             | 8.8                            | 8                | 1.5            | 2.0                  | 0.6               |                |  |  |        |
| 39 S  | 2           | 0.36                        | 530               | 35             | 9.6                            | 7                | 10.1           | 2.0                  | 0.8               |                |  |  |        |
| 40 S  | -           | 0.22                        | 510               | 52             | 8.8                            | 13               | 10.3           | 2.9                  | 0.9               |                |  |  |        |

(注) \*印は本発明の条件から外れることを示す。

\*した。

【0055】めっき層との境界部の母材表面の結晶粒径：合金化処理しためっき鋼板のめっき層を0.01%のインヒビター（朝日化学社製：イビット）を含む濃度6%の塩酸で溶解除去し、さらに、3%の硝酸アルコール液（ナイタール液）で2分間腐食した。この表面を電子顕微鏡により倍率1000倍で10視野について写真撮影し、写真の中央部に引いた直線で切断される結晶粒の数を求めて平均の結晶粒径を算出した。

10 【0056】各鋼板の製造条件と性能評価結果を表2に示す。ここで、研削量およびめっきの付着量はいずれも鋼板の片面当たりの量を示し、外観の欄のX印は処理むらが観察されたことを示す。

【0057】

【表2】

【0058】表2に示すように本発明の方法で製造した鋼板は合金化時の処理むらがない。その性能は、パウダ※50 膜の剥離径が4mm未満、さらに、めっき表面の表面粗さ

※リング量が15mg以内、低温チッピング試験でのめっき皮膜の剥離径が4mm未満、さらに、めっき表面の表面粗さ

13

も1.0  $\mu\text{m}$  以下であり、自動車外装用の鋼板として十分な性能を持っている。特に、試番25、28、33および38は総合性能に於いて極めて優れており、皮膜のAl含有量が低くても耐低温チッピング性と耐パウダリング性が確保できている。

【0059】本発明の条件に外れる場合には、比較例に示したように上記3条件の内のいずれかが劣っており、総合的に性能が優れた鋼板を得ることが出来ない。

14

【0060】

【発明の効果】本発明の合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、塗装後の耐低温チッピング性とめっき皮膜の耐パウダリング性に加えてめっき表面の平滑性も優れている。この鋼板は合理的に製造できるので経済性にも富み、深絞り用途にも適するので特に自動車の外装用鋼板として好適である。